

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-222439

⑬ Int. Cl.

C 08 L 27/16
C 09 D 127/16

識別記号

L G J
P F G

庁内整理番号

7445-4 J
7445-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)9月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 フッ化ビニリデン系重合体の水性組成物

⑯ 特 願 平1-44141

⑰ 出 願 平1(1989)2月23日

⑱ 発 明 者 富 橋 信 行 大阪府高槻市桜ヶ丘北町20-3

⑲ 発 明 者 寺 田 勉 大阪府高槻市塚原1丁目7-15-203

⑳ 発 明 者 千 田 彰 大阪府摂津市一津屋2-21-21

㉑ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉒ 代 理 人 弁理士 青 山 葵 外1名

PTO 99-0815

S.T.I.C. Translations Branch

明細書

1. 発明の名称

フッ化ビニリデン系重合体の水性組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) フッ化ビニリデン系重合体 100重量部、

(b) 非イオン性界面活性剤 0.5~1.0重量部、および

(c) 鋼、ニッケル、アルミニウムおよびガリウムから成る群から選ばれた少なくとも1種の金属の水溶性塩 0.05~1.0重量部

を含有するフッ化ビニリデン系重合体の水性組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、フッ化ビニリデン系重合体の水性組成物に関する。

【従来の技術】

フッ素含有重合体は、耐食性、耐熱性および耐候性などをはじめとした性質が優れているので、

種々の基材に被覆され、耐食性、耐候性および非粘着性などが要求される用途に利用されている。

フッ素含有重合体は、通常、乳化物などの分散物の形態で基材に適用される。

基材に被覆するフッ素含有重合体として、テトラフルオロエチレン系重合体(以下、「PTFE」)という。)が提案されている(特公昭51-45770号公報、特公昭55-7143号公報および特公昭60-240437号公報参照)。PTFEは、例えば、構造材料、離型用シート、布(綿布または不織布)、電気機器用積層板などの基材の被覆のために水性組成物の形態で使用されている。PTFEの水性組成物は、例えば、非イオン性界面活性剤で安定化され、引張強度40~60重量%で基材に塗布される。

PTFE水性組成物を塗布後、PTFEを形成するには、PTFEの融点以上、例えば340~400°C程度の高温で焼成を行う必要があり、基材の変色が生じことがある。そのため、仕上がりの美観を要求される用途では、基材には耐熱性

が要求され、種々の基材を使用することができない。高溫成膜はエネルギー的に不利である。

PTFEで基材を被覆して得られた被覆物は、通常、接着剤を使用してまたは加熱圧着を行って加工される。接着剤を使用するには被覆物の特別な表面処理が必要となる。加熱圧着を行うには、通常、テトラフルオロエチレンの共重合体(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)など)を接着剤として用いる必要があり、PTFE単独では接着強度に劣る。加えて、PTFEの塗膜表面は非常に不活性であり、染色や印刷を施しにくい。このように、PTFE被覆物の後加工性は悪い。

PTFE水性組成物は、高温での焼成を要し、後加工性が悪いので、PTFEに代えてフッ化ビニリデン系重合体を使用することが提案されている。

例えば、特公昭57-14392号公報には、フッ化ビニリデン系重合体の水性組成物が記載されている。しかし、この水性組成物から形成され

た塗膜において、耐候性、機械的強度および耐汚染性が低く、着色が生じることがあり、塗膜の性能が悪い。これの主たる原因是、水性組成物の安定化の目的で配合されている非イオン性界面活性剤が形成塗膜に残存するためであると考えられる。フッ化ビニリデン系重合体の組成物を焼成する際の焼成温度(例えば、約80~300°C)は低い。このような焼成温度では、非イオン性界面活性剤が完全に除去されず塗膜中に残存するのである。

ところで、PTFE水性組成物においては、非イオン性界面活性剤の残存を防止する方法が提案されている。例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、塩化亜鉛(ZnCl₂)または酢酸鉛[Pb(OOCCH₃)₂]を添加すること(特開昭46-7340号公報参照)、あるいはコバルト化合物、鉄化合物、セリウム化合物またはマンガニ化物を添加すること(特公昭54-37905号公報参照)によって、非イオン性界面活性剤の分解を促進し、その残存を防止している。しかし、これら金属化合物をフッ化ビニリデン系重合体に

および

(c)鉛、ニッケル、アルミニウムおよびガリウムから成る群から選ばれた少なくとも1種の金属の水溶性塩0.05~1.0質量部

を含むフッ化ビニリデン系重合体の水性組成物に存する。

フッ化ビニリデン系重合体は、フッ化ビニリデンの単独重合体またはフッ化ビニリデンを75重量%以上含有する他の單量体との共重合体である。他の單量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、ジフルオロクロロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、ビニルフルオルメート、酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アリルメタクリレート、アクリロニトリル、N-ブチルメタクリルアミド、アリルアセテート、およびイソプロペ

において使用する場合に、フッ化ビニリデン系重合体の焼成温度が低く、一方、分解促進効果の発現温度が高いので、非イオン性界面活性剤は充分に除去されず、形成塗膜の性能は悪い。

加えて、フッ化ビニリデン系重合体は有機溶剤に分散または溶解させて塗料化する場合が多い(例えば、特公昭43-1036号公報、特公昭47-18345号公報、特公昭48-16705号公報参照)ので、臭気、毒性、火炎等の点で取扱いには注意を要するものが多く、取扱いが容易でない。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、取扱いが容易であり、低温で成膜でき、後加工性が良好であり、塗膜性能が良好であるフッ素含有重合体の水性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、

- (a)フッ化ビニリデン系重合体1.0.0質量部、
- (b)非イオン性界面活性剤0.5~1.0質量部、お

ニルアセテート等が挙げられる。

フッ化ビニリデン系重合体の数平均分子量(M_n)は、ジメチルホルムアミド中70°CでGPCによって測定して、好ましくは20,000~50,000、より好ましくは50,000~250,000である(ポリスチレン換算)。 M_n が20,000よりも低い場合、塗膜は機械的強度に不足し、耐候性、耐食性などに劣る。 M_n が500,000よりも高い場合、平滑な塗膜が容易に得られない。フッ化ビニリデン系重合体の平均粒径は、光散乱法あるいは光透過法によって測定して、好ましくは0.1~0.5μmである。平均粒径が0.1μmよりも小さい場合、水性組成物の粘度が高くなり容易な塗装ができない。平均粒径が0.5μmよりも大きい場合、水性組成物の保存安定性が悪くなり、沈降または凝析が生じやすい。

フッ化ビニリデン系重合体の量は、水性組成物100重量部に対して好ましくは40~65重量部である。

フッ化ビニリデン系重合体は、フッ化ビニリデン

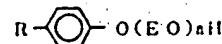
で示される非イオン性界面活性剤であることが好ましい。 n の数が5未満の場合、非イオン性界面活性剤が水に溶けにくいため、水性組成物中で均一にまじりにくく、非イオン性界面活性剤が水性組成物から分離しやすい。また、 n の数が30を越える場合に、非イオン性界面活性剤の親水性が強すぎて、重合体へのなれが悪くなり、貯蔵時の安定性が低い。Rは直鎖、分岐または環状の炭化水素基であってよい。上記式の非イオン性界面活性剤は、例えば、ニッサン日S-208(日本油脂株式会社製)、トライトンX-100(ローズ&ハース社製)として市販されている。

非イオン性界面活性剤の量はフッ化ビニリデン系重合体100重量部に対して好ましくは0.5~1.0重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。非イオン性界面活性剤の量が0.5重量部よりも少ない場合、水性組成物の安定性が悪くなり、重合体の凝固が起こりやすい。非イオン性界面活性剤の量が10重量部よりも多い場合、輸送などの振動によって泡立やすく、多孔の活性

ンおよび要すれば他の重合体を水系溶媒中で常温手段により乳化重合することによって得られる。乳化重合において使用する乳化剤は、例えば、バーフルオロオクタン酸アンモニウムである。乳化剤の量は、通常、单量体100重量部に対して0.1~2%である。乳化重合により得られたディスパージョンにおける重合体の濃度は、通常、1.0~2.5重量%である。

非イオン性界面活性剤は、例えば、ポリオキシエチレン単位を有するアルキルアリールポリエーテルアルコール、エチレンオキシドとプロピレノキシドとのブロック共重合体、ポリオキシエレン脂肪酸エステルである。

非イオン性界面活性剤は、式:



[式中、EOは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、Rは炭素数6~18、好ましくは8~9の饱和または不饱和炭化水素基、nは5~30の数である。]

例が塗膜に残存し、変色や耐候性および耐食性の低下の原因になる。1種の非イオン性界面活性剤を使用してよく、あるいは2種以上の非イオン性界面活性剤を組み合わせて使用してよい。

銀(Ag)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)およびガリウム(Ga)から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属の水溶性塩、好ましくは硫酸塩、塩素酸塩、硝酸塩または亞硝酸塩は、非イオン性界面活性剤分解の促進剤として働く。ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の塩、カリシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩(特開昭46-7340号公報参照)は、40°C程度の高温で酸化能が充分に発現するので、フッ化ビニリデン系重合体の焼成温度(例えば、約80~300°C)で酸化能が弱く、非イオン性界面活性剤が充分に除去されない。また、コバルト化合物、鉄化合物、セリウム化合物およびマンガニ化合物(特公昭54-37905号公報)も同様に不十分な酸化能を有し、かつ有毒である。

分解促進剤の量は、フッ化ビニリデン系重合体

100重量部に対して、軽ましくは0.05～1.0重量部、より軽ましくは0.1～5重量部である。分解促進剤の量が0.05重量部よりも少ない場合、分解効率が不足する。分解促進剤の量が1.0重量部よりも多い場合、焼成後に分解促進剤の残渣である金剛酸化物の色が発現し外観を損なう。

本発明の組成物は、前記成分に加えて、次のような任意配合成分、例えば、成膜助剤、顔料またはバイオイングリジンなどを含んでよい。

1) 成膜助剤

本発明の組成物は、組成物の成膜を容易にし成膜を促進する成膜助剤として作用する有機溶剤を含有してよい。成膜助剤の量は、フッ化ビニリデン系重合体100重量部に対して1.40重量部以下、軽ましくは50～100重量部である。成膜助剤の量が1.40重量部よりも多い場合、重合体のゲル化が起こりやすくなる。

フッ化ビニリデン系重合体に対して成膜作用がある有機液体とは、常温または沸点以下の温度で、

ジエチレングリコールモノブチルエーテルが軽ましい。単独使用できないが混合使用できる有機液体としては、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジオクチル、セバチン酸ジメチル、イソホロン、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、キノリン、ジエチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどの水に溶解しないが、成膜作用のある有機液体が挙げられる。これらの有機液体は、その1種または2種以上を前記単独使用できる有機液体またはブチルアルコール、アミノアルコールの如き水に溶解し重合体を溶解しない有機液体の1種または2種以上を混合して、水に溶解できるように調節された混合有機液体として使用に供する。有機液体と水とを、例えば20:80～90:10(重量比)の割合で混合し、これをフッ

化ビニリデン系重合体を溶解することができる有機液体であり、単独で使用できる有機液体および単独では使用できないが混合して使用できる有機液体がある。単独使用できる有機液体としては、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、2-ビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン、タブチロラクトン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどの水に溶解し重合体に対して成膜作用のある有機液体が挙げられる。これらの有機液体は2種以上を混合した混合有機液体として用いることができる。特に、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートあるいは

化ビニリデン系重合体の液体母体として用いる。

2) 顔料

本発明の組成物は必要に応じ、顔料、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコン、酸化カドミウム、酸化鉛の如き金剛酸化物、シリカ、酸化亜鉛、リトボン、カーボンブラック、クロム酸鉛の1種または2種以上を含有してよい。顔料の量は、通常、フッ化ビニリデン系重合体100重量部に対して200重量部以下である。

3) バインダー樹脂

本発明の組成物は、目的に応じて水溶性樹脂または水分散性樹脂を選択し、配合して変性することができる。例えば、アクリル樹脂の水性組成物を配合することによって空模の硬度、光沢、基材との密着性の向上、コスト低減をはかることができる。アクリル樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリグリジルメタクリレート、ポリグリジルアクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート。

などをはじめ、これらのポリマーを形成する2種以上の单體による共重合体を導くことができる。フッ化ビニリデン系重合体10~90部、アクリル樹脂90~10部の割合で混合できる。

また、水性組成物を電着用塗料として使用する場合、水溶性樹脂を配合してよい。水溶性樹脂は、水溶性アクリル酸樹脂、水溶性アルキッド樹脂、アクリルアミド樹脂のような水中において電離する高分子化合物である。

水溶性アクリル酸樹脂は、アクリル酸またはメタクリル酸と α -エチレン性不飽和モノカルボン酸のアルキルエステル(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、クロトン酸メチルなど)との共重合体を水溶性アンモニウム塩としたもの、あるいはアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルとビニルトルエンとの共重合体をスルホン化することにより酸基を導入これを水溶性塩としたものなどのように重合体中に還離の酸基を導入して、その水溶性塩を作り水溶性樹脂としたもの、また不飽和カルボン酸アミド

製し、分解促進剤を混合して水性組成物を得ることができる。水性媒体の除去は、例えば、混合液を放散することによって生じる上澄液を除去することによって行える。混合操作において、強いせん断力が加わると、樹脂の纖維化や凝析が起こることがあるので、高速せん断は避けるべきである。

本発明の組成物は、公知の方法で基材に塗布することができる。塗布には、例えば、含浸法、ロールコート法、スプレーコート法、ハケ塗り法、バーコート法、ナイフコート法、電着法などの方法を用いることができる。基材に組成物を塗布した後、80℃~300℃、好ましくは150~280℃程度で焼成して成膜を行う。水分の急激な蒸発によって生ずるマッドクラックを防ぐために外線乾燥器などを用いて焼成前に乾燥工程を加えることもできる。本発明の組成物を適用できる基材は、フッ化ビニリデン系重合体の焼成温度の低い温度で耐熱性がある基材である。基材の例は、ガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維などから成

(例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドなど)とN-ビニルラクタムとの共重合体のメチロール化合物、あるいはN-メチロールアクリルアミド(4.0重量%以内)とアクリル酸エチルとの共重合体などのように重合体中にアクリルアミド、メタクリルアミドないしはそのメチロール化合物を含有するものである。

水溶性アルキッド樹脂は、多官能性として二官能の酸または三官能以上の酸を利用して水溶化したもの、あるいはギリオキシエチレン結合を利用して水溶化したものなどである。

水溶性樹脂の量は、重合体に対して好ましくは0.1~3.0重量%、より好ましくは1~1.0重量%である。

本発明の水性組成物は、例えば、以下のようにして製造できる。乳化重合で得られたフッ化ビニリデン系重合体の水性ディスパージョンと、非イオン性界面活性剤の水溶液とを混合し、水性媒体を除去し、樹脂濃度3.5~6.5重量%、好ましくは4.0~6.0重量%の濃縮ディスパージョンを得

る繊物などの織維製品、ステンレススチール、鉄、アルミニウムなどの金属、大理石などの石材などである。

本発明の組成物の具体的用途は以下のとおりである。

①耐候、耐食、耐火用の積材、例えばテント材。

②工業用ベルト、例えば、ベルトコンベア用ベルト。

③プラスチックパネル用の離型シート。

④耐火性建築材。

⑤電子機器用の積層板。

⑥電着用塗料のベース材料またはバインダー。

[発明の効果]

本発明の組成物の特長は次のとおりである。

1) 本発明の組成物は取扱いやすい。水系であるため安全であり、分散安定性が優れている。

2) 低温で成膜できる。したがって、種々の基材に適用できる。

3) 後加工性が良好である。得られた被覆物の接着加工、染色、印刷などが容易にできる。

4) 塗膜の性能が良好である。塗膜の着色が生じにくく、塗膜の耐候性および機械的強度などが優れている。

【発明の好ましい性様】

以下、本発明の実施例、比較例および試験例を示し、本発明を具体的に説明する。以下において、部は特記しない限り重量部を表す。

実施例1～24

樹脂濃度20重量%のフッ化ビニリデン(VdF)ホモ重合体の水性ディスパージョン(重合体の平均粒径0.25μm、数平均分子量15万)を用いた。このディスパージョン80重量部にニッサンHS-208(日本油脂製、非イオン性界面活性剤)の20重量%水溶液10重量部を加えて操作・混合し、室温下で1日放置した。上澄液を除去し、樹脂濃度60重量%、非イオン性界面活性剤濃度2重量%の濃縮ディスパージョンを得た。水性ディスパージョンは有機溶剤のN-メチル-2-ピロリドンを含有していたので、濃縮ディスパージョンにおけるN-メチル-2-ピロリドンの量は、

水性組成物の組成を第1表に示す。

比較例1～5

分解促進剤を配合しない(比較例1)、あるいは分解促進剤としてCe(NO₃)₃・6H₂O(比較例2)、NaCl(比較例3)またはZnCl₂(比較例4)を配合する以外は、実施例1と同様の手順を繰り返し、水性組成物を得た。

また、PTFEの水性ディスパージョン(ポリフロンディスパージョン、ダイキン工業製)を用い、分解促進剤を配合しない以外は実施例1と同様の手順を繰り返し、水性組成物を得た(比較例5)。

水性組成物の組成を第1表に示す。

フッ化ビニリデンホモ重合体100重量部に対して50重量部であった。

なお、重合体の平均粒径は光透過型粒度分布計CAPA-500(昭和製作所株式会社製)を用いて測定した。数平均分子量(ポリスチレン換算値)は、ウォーターズ150C(日本ウォーターズ株式会社製)を用いて、ジメチルホルムアミドを溶媒としてゲルパーキューションクロマトグラフによつて70℃で測定した。

フッ化ビニリデンと他モノマーの共重合体についても同様にして濃縮ディスパージョンを作成した。

次いで、濃縮ディスパージョンに分解促進剤として、水溶性塩の水和物AgClO₄・H₂O、AgClO₄・H₂O、AgNO₃・H₂O、AgNO₃・H₂O、Ni(C₂O₄)₂・H₂O、Ni(C₂O₄)₂・H₂O、Ni(NO₃)₂・H₂OまたはNi(NO₃)₂・H₂Oを配合し、水性分散液を得た。塩水和物の結晶水を除く塩が重合体100重量部に対して所定の量になるように配合した。

試験例	混合体	組成	性質	分離試験	
				電解	電解
比較例1 実施例1	VDFホモ重合体	100wt% 1-メチル-2-ピロリドン	500°C 500°C	なし	-
2				AgClO ₄	0.5wt%
3				AgNO ₃	
4				AgNO ₃	
5				Bi(CO ₃) ₂	
6				Bi(CO ₃) ₂	
7				Bi(NO ₃) ₃	
8				Bi(NO ₃) ₃	
9	VDF共重合体1			AgClO ₄	
10				AgClO ₄	
11				AgNO ₃	
12				AgNO ₃	
13				Bi(CO ₃) ₂	
14				Bi(CO ₃) ₂	
15				Bi(NO ₃) ₃	
16				Bi(NO ₃) ₃	
17	VDF共重合体2			AgClO ₄	
18				AgClO ₄	
19				AgNO ₃	
20				AgNO ₃	
21				Bi(CO ₃) ₂	
22				Bi(CO ₃) ₂	
23				Bi(NO ₃) ₃	
24				Bi(NO ₃) ₃	
出校例2	VDFホモ重合体			Ce(NO ₃) ₆	
3				NaClO ₄	
4				ZnCl ₂	
5	PTFE			なし	

(注)

1: VDF共重合体1 / ビニリデンツルオライド/クロロトリフルオロエチレン(モル比9.0/1.0)
 2: ビニリデンツルオライド/テトラフルオロエチレン(モル比8.0/2.0)

試験例1

実施例1～24および比較例1～5の水性組成

樹から空膜を作成した。基材としてJIS C 3

3023308鋼板を使用し、基材に水性組成

物を成膜塗装後、200°Cで10分間焼成した。

乾燥膜の厚さは10μmであった。得られた空

膜の外観および耐候性を評価した。なお、耐候性

は、サンシャインカーボンアーケーク光源を有するデニ

ーサイクルウェザーメーター(スガ試験機は式会

社製)を用いて、ブラックパネル温度53°Cで、

60分間点灯/60分間消灯を繰り返して、60

時間を1サイクルとして8サイクル行った。結果

を第2表に示す。

25

本発明の水性組成物から得られた塗膜は外観および耐候性に優れていることがわかる。

एकांक 2

実施例1～2-4および比較例1～5の水性組成物を以下の方
法でガラスクロスに含浸して焼成し
被覆物を得た。基材としてガラスクロスTR-6
0.7(カネボウ株式会社製)を用いた。基材の寸法
は4.00mm×4.00mmであり、平均重量は3.91
g/cm²であった。予め、水性組成物1gをパット
に入れておき、クロスを浸漬して水性組成物を含
浸させ、泡がクロスの表面に残らないように、吹
きき出で1回吹き、余分の液を吹ききりクロスを熱
風循環式乾燥器により200°Cで10分間焼成し
た。含浸および焼成は、フッ化ビニリデン系重合
体の水性組成物については4回、PTFEの水性
組成物については6回行った。被覆物における空
気乾燥は約2.50g/cm²であった。被覆物につい
て試験例1と同様にして外観および耐候性を評定
した。結果を第3表に示す。

第 3 表

	焼成後の外観 (透明感、色調)	耐候性	
		光沢保持率(%)	外観
比較例1	×	36	×
実施例1	○	52	△
～ 2	○	53	△
～ 3	○	50	△
～ 4	○	46	△
～ 5	○	43	△
～ 6	○	44	△
～ 7	○	51	△
～ 8	○	47	△
比較例2	△	40	×
～ 3	×	34	×
～ 4	×	37	×
～ 5	×(クラック多數)	—	—

本発明によれば、外観および耐候性の良い塗装が得られることがわかる。また、本発明の組成物はP-T-F-Eの水性組成物に比較して低温で成膜できることがわかる。

次いで、実施例1と比較例5の明細物を発布し

- 288 -

た被覆物について印刷性を試験した。なお、印刷性の評価は、サクラペンタッチ弾(フェルトペン)を使用して、10mm×10mmに墨布し、インクの広がりを観察することによって行った。結果を次の表に示す。

	重合体	印刷性
実施例1	フッ化ビニリデンホモ重合体	◎
比較例5	PTFE	×

注) ◎: インクがぼやけずに完全な正方形が描ける。
×: インクがはじかれて像が描けない。

フッ化ビニリデンホモ重合体の水性組成物(実施例1)がPTFEの水性組成物(比較例5)に比較して印刷性にも優れていることがわかる。

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人弁理士 青山義ほか1名

PTO 99-0815

Japan, Kokai
2-222439

AQUEOUS VINYLIDENE FLUORIDE POLYMER COMPOSITION
[Fukka Biniruden Kei Jugotai no Suisei Soseibutsu]

Nobuyuki Tomohashi, Tsutomu Terada, and Akira Senda

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D. C. December 1998

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan
Document No. : 2-222439
Document Type : Kokai
Language : Japanese
Inventors : Nobuyuki Tomohashi,
 Tsutomu Terada, and Akira
 Senda
Applicant : Daikin Industry Co.,
 Ltd.
IPC : C 08 L 27/16
 C 09 D 127/16
Application Date : February 23, 1989
Publication Date : September 5, 1990
Foreign Language Title : Fukka Biniruden Kei
 Jugotai no Suisei
 Soseibutsu
English Title : AQUEOUS VINYLIDENE
 FLUORIDE POLYMER
 COMPOSITION

1. Title of the Invention: AQUEOUS VINYLIDENE FLUORIDE POLYMER COMPOSITION

2. Claim

An aqueous vinylidene fluoride polymer composition which includes (a): 100 parts by weight of a vinylidene fluoride polymer, (b): 0.5-10 parts by weight of a non-ionic surfactant, and (c): 0.05-10 parts by weight of the water-soluble salt of at least one type of metal selected from among silver, nickel, aluminum, and gallium.

3. Detailed explanation of the invention

(Industrial application fields of the invention)

The present invention concerns an aqueous vinylidene fluoride polymer composition.

(Prior art of the invention)

Based on their excellent properties, which are represented by corrosion resistance, heat resistance, and weather resistance, vinylidene fluoride polymers are being used for applications which require the corrosion resistance, weather resistance, non-tackiness, etc. after having been coated on various base materials. Under normal circumstances, the vinylidene fluoride polymers are applied to the base materials in the form of dispersions (e.g., emulsified matters, etc.).

Tetrafluoroethylene polymers (hereafter referred to simply as

¹Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text

the "PTFE") have been proposed as fluorine-containing polymers for coating base materials (see Japanese Patent Nos.. Kokoku Sho 51[1976]-45720, Sho 55[1980]-7148, and Sho 60[1985]-240437). The PTFE is, for example, being used as aqueous compositions for coating such base materials as building materials, mold releasing sheets, cloths (woven or non-woven fabrics), electrical appliance laminate sheets, etc. The aqueous PTFE composition may be stabilized by using a non-ionic surfactant, for example, and it is coated on the base material at a resin concentration of 40-60 wt%.

In order to form a PTFE film after the aqueous PTFE composition has been coated, a baking operation must be carried out at a high temperature which exceeds the melting point of the PTFE (e.g., approximately 340-400°C), and in such a case, color changes of the base material may be incurred. For applications which require aesthetic finished appearances, therefore, the base material must meet a heat resistance requirement, and thus, it /2 is impossible to use a variety of base materials. The high-temperature film formation is also disadvantageous from the standpoint of energy efficiency.

A coated object which has been obtained by coating the base material with the PTFE is usually processed by using an adhesive or by the hot press format. In a case where an adhesive is used, the coated object must undergo a special surface treatment. In a case where a hot press operation is carried out, a tetrafluoroethylene copolymer (e.g., tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene (FEP), etc.) must normally be employed as an adhesive, and the adhesive

strength is inferior in a case where the PTFE is employed alone. Moreover, the PTFE coating film surface is extremely inert, and therefore, it is difficult to dye or print it. Thus, the after-processibilities of the PTFE coated object are inferior.

In response to these problems of the aqueous PTFE composition, namely the necessity to perform a high-temperature baking operation and the inferior after-processibilities, the use of a vinylidene fluoride polymer in place of the PTFE has been suggested.

For example, Japanese Patent No. Kokoku Sho 57[1982]-14392 notes an aqueous vinylidene fluoride polymer composition. The weather resistance, mechanical strengths, and pollution resistance of a coating film derived from this aqueous composition, however, are inferior, and it is occasionally colored. Thus, the coating film performances are inferior. A major contributory factor is presumably the presence of the residue of a non-ionic surfactant which has been mixed for stabilizing the aqueous composition in the formed coating film. The baking temperature of a case where a vinylidene fluoride polymer composition is coated (e.g., approximately 80-300°C) is low. At such a baking temperature, the non-ionic surfactant cannot be completely removed, and therefore, it remains in the coating film.

Incidentally, as far as aqueous PTFE compositions are concerned, methods for preventing the persistence of a non-ionic surfactant have been proposed. The decomposition of a non-ionic surfactant, may, for example, be accelerated (and its residual persistence can be avoided) by adding an alkali metal salt,

alkaline earth metal salt, zinc chloride ($ZnCl_2$), or lead acetate ($Pb(OCOCH_3)_2$) (see Japanese Patent Application Publication No. Kokai Sho 46[1971]-7340) or by adding a cobalt-containing compound, iron-containing compound, cerium-containing compound, or manganese-containing compound (see Japanese Patent No. Kokoku Sho 54[1979]-37905). In cases where these metal compounds are used in combination with the vinylidene fluoride polymer, however, the non-ionic surfactant cannot be sufficiently removed in that the temperature at which the vinylidene fluoride polymer is baked is low and that the temperature at which the decomposition accelerating effects manifest is high, and accordingly, the performances of the formed coating film are inferior.

In many cases, furthermore, coating materials of vinylidene fluoride polymers are prepared by dispersing or solubilizing them in organic solvents (e.g., see Japanese Patent No. Kokoku Sho 43[1968]-1036, Sho 47[1972]-18345, and Sho 48[1973]-16705), and accordingly, handling cautions are of paramount importance in terms of odors, toxicities, fire, etc., and thus, they are not easy to handle.

(Problems to be solved by the invention)

The objective of the present invention is to provide an aqueous composition of a fluorine-containing polymer which can be easily handled, which can be molded into a film at a low temperature, which exhibits an excellent after-processability, and which yields a coating film with excellent performances.

(Mechanism for solving the problems)

Put succinctly, the present invention concerns an aqueous vinylidene fluoride polymer composition which includes (a): 100 parts by weight of a vinylidene fluoride polymer, (b): 0.5-10 parts by weight of a non-ionic surfactant, and (c): 0.05-10 parts by weight of the water-soluble salt of at least one type of metal selected from among silver, nickel, aluminum, and gallium.

The vinylidene fluoride polymer may be a vinylidene fluoride homopolymer or a copolymer which consists of at least 75 wt% of vinylidene fluoride and a balance of another monomer(s). Concrete examples of other monomers include ethylene, propylene, isobutylene, styrene, vinyl chloride, vinylidene chloride, vinyl fluoride, difluorochloroethylene, trifluorochloroethylene, tetrafluoroethylene, trifluoropropylene, hexafluoropropylene, vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, acrylic acid, methacrylic acid, methyl methacrylate, allyl methacrylate, acrylonitrile, N-butylmethacrylamide, allyl acetate, and isopropenyl acetate.

/3

It is desirable that the numerical average molecular weight (M_n) of the vinylidene fluoride polymer, which is measured in dimethylformamide at 70°C by means of GPC, be designated within a range of 20,000-500,000, preferably 50,000-250,000 (polystyrene standard). In a case where the M_n value is lower than 20,000, the mechanical strengths of the coating film are insufficient, and its weather resistance, corrosion resistance, etc. are inferior, whereas in a case where the M_n value is higher than 500,000, a flat

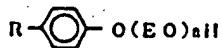
coating film cannot be easily obtained. It is desirable that the average particle size of the vinylidene fluoride polymer, which is measured by the light scatter method or light transmission method, be designated within a range of 0.1-0.5 μm . In a case where the average particle size is smaller than 0.1 μm , the viscosity of the aqueous composition increases, as a result of which it cannot be easily coated, whereas in a case where the average particle size is larger than 0.5 μm , the preservation stability of the aqueous composition is aggravated, and it also becomes prone to precipitation or deposition.

It is desirable that the ratio of the vinylidene fluoride polymer with respect to 100 parts by weight of the aqueous composition be designated within a range of 40-65 parts by weight.

The vinylidene fluoride polymer can be obtained by emulsion-polymerizing vinylidene fluoride (as well as another monomer(s), if necessary) in an aqueous solvent based on an ordinary mechanism. An example of emulsifiers which can be used for the emulsion polymerization is ammonium perfluorooctanate. Under normal circumstances, the quantity of the emulsifier with respect to 100 parts by weight of the monomer(s) is 0.1-2% [sic]. The concentration of the polymer within the dispersion obtained as a result of the emulsion polymerization is normally 10-25 wt%.

Concrete examples of non-ionic surfactants include alkyl aryl polyether alcohols which possess polyoxyethylene units, a block copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, polyoxyethylene fatty acid esters, etc.

Non-ionic surfactants represented by the following formula:



(wherein EO is $\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}$; R is a saturated or unsaturated hydrocarbon group which contains 6-18, preferably 8-9, carbon atoms; n is a number of 5-30) are especially desirable as said non-ionic surfactant. In a case where the n value is lower than 5, the non-ionic surfactant cannot be easily dissolved in water, and therefore, it cannot be homogeneously mixed within the aqueous composition, and the non-ionic surfactant tends to be separated from the aqueous composition, whereas in a case where the n value exceeds 30, the hydrophilicity of the non-ionic surfactant increases to an excess, as a result of which the wettability of the polymer diminishes, and the stability during an enriching operation is low. R may be a linear, branched, or cyclic hydrocarbon group. Non-ionic surfactants represented by the aforementioned formula are commercially sold as Nissan HS-208 (manufactured by Japan Oils & Fats Co.), Tryton X-100 (manufactured by Rohms & Haas Co.), etc., for example.

It is desirable that the quantity of the non-ionic surfactant with respect to 100 parts by weight of the vinylidene fluoride polymer be designated within a range of 0.5-10 parts by weight, preferably 0.5-5 parts by weight. In a case where the quantity of the non-ionic surfactant is smaller than 0.5 parts by weight, the stability of the aqueous composition becomes inferior, and the polymer is likely to be solidified, whereas in a case where the

quantity of the non-ionic surfactant is larger than 10 parts by weight, foaming tends to be incurred in response to vibrations during a transporting operation, etc., and since a large quantity of the activator remains in the coating film, it may cause color changes as well as weather resistance and corrosion resistance losses. Only one type of non-ionic surfactant may be used, or two or more types of non-ionic surfactants may be used in combination.

The water-soluble salt of at least one type of metal selected from among silver (Ag), nickel (Ni), aluminum (Al), and gallium (Ga), preferably a perchlorate, chlorate, nitrate, or nitrite, serves as a decomposition accelerator for the non-ionic surfactant. The salts of alkali metals such as sodium, potassium, etc. and salts of alkaline earth metals such as calcium, magnesium, etc. (see Japanese Patent Application Publication No. Kokai Sho 46[1971]-7340) exhibit sufficiently high oxidation capacities at a high temperature of approximately 400°C, but their oxidation capacities are marginal at the vinylidene fluoride polymer baking temperature (e.g., approximately 80-300°C), and therefore, the non-ionic surfactant cannot be sufficiently removed. The oxidation capacities of cobalt-containing compounds, iron-containing compounds, cerium-containing compounds, and manganese-containing compounds (see Japanese Patent No. Kokoku Sho 54[1979]-37905) are likewise insufficient, and they are also toxic.

It is desirable that the quantity of the decomposition accelerator with respect to 100 parts by weight of the vinylidene fluoride polymer be designated within a range of 0.05-10

parts by weight, preferably 0.1-5 parts by weight. In a case where the quantity of the decomposition accelerator is smaller than 0.05 parts by weight, the decomposition effects become insufficient, whereas in a case where the quantity of the decomposition accelerator is larger than 10 parts by weight, the physical appearance is adversely affected due to the manifestation of the color of a metal oxide which remains as a decomposition accelerator residue after the baking operation.

The following optional mixing components such as auxiliary film formation agents, pigments, binder resins, etc. may also be included in the composition of the present invention in addition to the aforementioned components.

1): Auxiliary film formation agents

The composition of the present invention may include an organic solvent which serves as an auxiliary film formation agent which facilitates the coating of said composition and which accelerates the film formation. It is desirable that the quantity of said auxiliary film formation agent with respect to 100 parts by weight of the vinylidene fluoride polymer be designated at 140 parts by weight or less, preferably within a range of 50-100 parts by weight. In a case where the quantity of the auxiliary film formation agent is larger than 140 parts by weight, the gelation of the polymer is likely to occur.

Organic liquids which exert film formation effects on the vinylidene fluoride polymer are organic liquids which are capable of solubilizing the vinylidene fluoride polymer at normal

temperature or at a temperature lower than the melting point. Some organic liquids can be used alone, whereas others can be used as mixtures although they cannot be used alone. Concrete examples of organic liquids which can be used alone include organic liquids which are soluble with water and which exert film formation effects on the polymer such as dimethylformamide, diethylformamide, dimethylacetamide, 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, γ -butyrolactone, ethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol monobutyl ether, triethylene glycol monomethyl ether, etc. These organic liquids can also be used as mixtures of two or more types. Of these, ethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether acetate, and diethylene glycol monobutyl ether are especially desirable. Concrete examples of organic liquids which can be used as mixtures although they cannot be used alone include organic liquids which are insoluble with water but which exert film formation effects on the polymer such as dimethyl adipate, dioctyl adipate, dimethyl sebacate, isophorone, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, quinoline, diethylene glycol butyl ether, ethylene glycol monophenyl ether, ethylene glycol monophenyl ether acetate, diethylene glycol monobutyl ether acetate, diethylene glycol dibutyl ether, propylene glycol monobutyl ether, etc. One, two, or more types of these organic liquids are mixed with one, two, or more types of the

aforementioned organic liquids which are soluble with water but insoluble with the polymer such as butyl alcohol, amino alcohol, etc., as a result of which a collectively water-soluble organic liquid mixture is obtained. The organic liquid(s) and water may, for example, be mixed at a ratio of 20-80-90:10 (weight ratio), and the resulting mixture is used as a liquid medium for the vinylidene fluoride polymer.

2): Pigments

If necessary, furthermore, the composition of the present invention may include one, two, or more types of pigments such as metal oxides (e.g., titanium oxide, zinc oxide, zirconium oxide, cadmium oxide, lead oxide, etc.), silica, zinc sulfate, lithopone, carbon black, lead chromate, etc. The quantity of the pigment(s) with respect to 100 parts by weight of the vinylidene fluoride polymer is normally 200 parts by weight or less.

3): Binder resins

The composition of the present invention may be modified by mixing a water-soluble resin or water-dispersible resin which has been selected in consideration of objectives. Effects of improving the hardness, luster, and base material contiguity of the coating film and of reducing the cost can, for example, be achieved by mixing an aqueous acrylic resin composition. Concrete examples of such acrylic resins include polymethyl methacrylate, polymethyl acrylate, polymethyl ethacrylate, polyethyl ethacrylate, polyglycidyl methacrylate, polyglycidyl acrylate, polyhydroxyethyl methacrylate, etc. as well as copolymers of two or more types of /5

monomers which constitute these polymers. 10-90 parts of the vinylidene fluoride polymer and 90-10 parts of the acrylic resin are mixed.

In a case where the aqueous composition is employed as an electrodeposition coating material, furthermore, a water-soluble resin may also be mixed. These water-soluble resins are polymer compounds which can be ionized in water such as water-soluble acrylic acid resins, water-soluble alkyd resins, acrylamide resins, etc.

Concrete examples of said water-soluble acrylic acid resins include water-soluble resins which have been obtained by introducing free acid groups to polymers for forming corresponding water-soluble salts such as water-soluble ammonium salts of copolymers of acrylic acid or methacrylic acid and α, β -ethylenic unsaturated monocarboxylic acid alkyl esters (e.g., methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl crotonate, etc.), water-soluble salts of copolymers of acrylic acid or methacrylic acid low-molecular-weight alkyl esters and vinyltoluene which have been obtained by introducing acid groups by means of sulfonation, etc. and ones which include acrylamide, methacrylamide, or corresponding methylol compounds as polymer units such as the methylolation product of a copolymer of an unsaturated carboxylic acid amide (e.g., acrylamide, methacrylamide, etc.) and N-vinyl lactam, a copolymer of N-methylolacrylamide (no more than 40 wt%) and ethyl acrylate, etc.

Ones which have been water-solubilized by using bifunctional,

trifunctional, or higher polyfunctional acids as polybasic acids and ones which have been water-solubilized by using polyoxyethylene bonds can be employed as water-soluble alkyd resins.

It is desirable that the quantity of the water-soluble resin with respect to the polymer be designated within a range of 0.1-30 wt%, preferably 1-10 wt%.

The aqueous composition of the present invention may, for example, be manufactured according to the following procedures. An aqueous vinylidene fluoride polymer dispersion which has been obtained as a result of emulsion polymerization is mixed with an aqueous non-ionic surfactant solution, and an enriched dispersion with a resin concentration of 35-65 wt%, preferably 40-60 wt%, is prepared by removing the aqueous medium, and after a decomposition accelerator has been mixed, an aqueous composition can be obtained. The aqueous medium may be removed by removing a supernatant which is generated as a result of the unattendance of the liquid mixture. In a case where an intense shear force is impressed during the mixing operation, fibrilization or deposition of the resin may occur, and therefore, high-speed shears must be avoided.

The composition of the present invention can be coated on base materials by conventionally-known methods. Coating methods such as the impregnation method, roll coat method, spray coat method, brush coat method, bar coat method, knife coat method, electrodeposition method, etc. may, for example, be employed. After the composition has been coated on the base material, a film is formed by baking it within a temperature range of approximately 80-300°C, preferably

150-280°C. A pre-baking drying process may also be implemented by using an infrared dryer, etc. for preventing "mad tracks," which are formed as a result of the rapid evaporation of the water content. Materials which exhibit heat resistances at the low baking temperature of the vinylidene fluoride polymer can be employed as base materials to be coated with the composition of the present invention. Concrete examples of such base materials include fiber products such as woven fabrics of a glass fiber, carbon fiber, asbestos, polyester polyester, polypropylene fiber, etc., metals such as stainless steel, iron, aluminum, etc., stone materials such as marble, etc.

The following are concrete applications of the composition of the present invention: (1): Weather-resistant, corrosion-resistant, and fire-resistant film materials (e.g., tent material, etc.); (2): Industrial belts (e.g., belt conveyer belt, etc.); (3): Plastic panel mold releasing sheets; (4): Durable decorative goods; (5): Electronic appliance laminate sheets; (6): Base materials or binders for electrodeposition coating materials.

(Effects of the invention)

The following are some of the advantages of the composition of the present invention:

- 1): The composition of the present invention is easy to handle; it is safe due to its aqueous type, and its dispersion stability is excellent.
- 2): It can be molded into a film at a low temperature, and it can therefore be applied to a variety of base materials.

3): The after-processibilities are excellent, and the resulting coated object can be easily adhered, dyed, printed, etc.

4): It yields a coating film with favorable performances; /6 the coating film is resistant to coloration, and the weather resistance, mechanical strengths, etc. of the coating film are excellent.

(Desirable embodiments of the invention)

In the following, the present invention will be concretely explained with reference to application examples, comparative examples, and test examples. In subsequent references, the expression "parts" signifies "parts by weight" unless otherwise indicated.

Application Examples 1 through 24

An aqueous dispersion of a vinylidene fluoride (VdF) homopolymer with a resin concentration of 20 wt% (polymer average particle size: 0.25 μ m; numerical average molecular weight: 150,000) was employed. After 10 parts by weight of a 20 wt% aqueous solution of Nissan HS-208 (non-ionic surfactant manufactured by Japan Oils & Fats Co.) had been added to 80 parts by weight of this dispersion, the contents were agitated and mixed, and the resulting mixture was left unattended at room temperature for one day. After the supernatant had been removed, an enriched dispersion with a resin concentration of 60 wt% and a non-ionic surfactant concentration of 2 wt% was obtained. The aqueous dispersion included N-methyl-2-pyrrolidone as an organic solvent, and the quantity of the N-methyl-2-pyrrolidone with respect to 100

parts by weight of the vinylidene fluoride homopolymer within the enriched dispersion was 50 parts by weight.

The average particle size of the polymer was measured by using light transmission-type particle size distribution analyzer CAPA-500 (manufactured by Horiba Mfg. Co.). Its numerical average molecular weight (polystyrene standard value) was measured at 70°C by means of gel permeation chromatography by using dimethylformamide as a solvent in combination with Waters 150C (manufactured by Japan Waters Co.).

Enriched dispersions of copolymers of vinylidene fluoride and other monomers were similarly prepared.

Next, a hydrated water-soluble salt constituted by $\text{AgClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AgClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AgNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AgNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, or $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was mixed with the enriched dispersion as a decomposition accelerator, and as a result, an aqueous dispersion was obtained. A certain quantity of a salt which was capable of removing the crystalline water of the hydrated salt was mixed with respect to 100 parts by weight of the polymer.

The makeup of each aqueous composition is shown in Table I.

Comparative Example 5

An aqueous composition was obtained according to procedures identical to those in Application Example 1 except that no decomposition accelerator was mixed (Comparative Example 1) or that $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Comparative Example 2), NaCl (Comparative Example 3), or ZnCl_2 (Comparative Example 4) was mixed as a decomposition accelerator.

Moreover, an aqueous composition was obtained by using an aqueous PTFE dispersion (Polyfuron Dispersion, manufactured by Daikin Kogyo Co.) without mixing a decomposition accelerator according to procedures otherwise identical to those in Application Example 1 (Comparative Example 5).

The makeup of each aqueous composition is shown in Table I.

Table I

/7

6	1. 比例	1. 比例		2. 比例		8	3. 比例
		2.0	3.0	4.0	5.0		
6	比M1 XEM1	3.0 -	1.0 -	1.0 -	1.0 -	1.0 -	1.0 -
7	XEM1	-	-	-	-	Al(OH) ₃ Al(CO ₃) ₂ Al(CO ₃) ₂	0.30
-	2	-	-	-	-	-	-
-	3	-	-	-	-	-	-
-	4	-	-	-	-	-	-
-	5	-	-	-	-	-	-
-	6	-	-	-	-	Si(CO ₃) ₂	-
-	7	-	-	-	-	Si(SO ₃) ₂	-
-	8	-	-	-	-	Si(SO ₃) ₂	-
-	9	YDF実験合体1	-	-	-	Al(CO ₃) ₂	-
-	10	-	-	-	-	Al(CO ₃) ₂	-
-	11	-	-	-	-	Al(OH) ₃	-
-	12	-	-	-	-	Al(OH) ₃	-
-	13	-	-	-	-	Si(CO ₃) ₂	-
-	14	-	-	-	-	Si(CO ₃) ₂	-
-	15	-	-	-	-	Si(SO ₃) ₂	-
-	16	9	-	-	-	Si(SO ₃) ₂	-
-	17	YDF実験合体2	-	-	-	Al(CO ₃) ₂	-
-	18	-	-	-	-	Al(CO ₃) ₂	-
-	19	-	-	-	-	Al(OH) ₃	-
-	20	-	-	-	-	Al(OH) ₃	-
-	21	-	-	-	-	Si(CO ₃) ₂	-
-	22	-	-	-	-	Si(CO ₃) ₂	-
-	23	-	-	-	-	Si(SO ₃) ₂	-
-	24	8	-	-	-	Si(SO ₃) ₂	-
6	比M2 YDF実験合体	-	-	-	-	Ca(OH) ₂	-
-	3	-	-	-	-	SiO ₂	-
-	4	-	-	-	-	ZnCl ₂	-
-	5	YTFE	-	4.0/2	-	CaCl ₂	-

(%)

YDF実験合体1 : 1. ピニリデンソルフライド/クロロトリフルオロエチレン(モル比90/10)
2. ピニリデンフルオライド/テトラフルマロエチレン(モル比80/20)

[(1): Polymer; (2): Type; (3): Quantity; (4): Organic solvent; (5): Decomposition accelerated; (6): Comparative Example; (7): Application Example; (8): VdF homopolymer; (9): VdF copolymer; (10): N-methyl-2-pyrrolidone; (11): Parts; (12): None; (*): VdF copolymer 1: Vinylidene fluoride/chlorotrifluoroethylene (molar ratio: 90/10); VdF copolymer 2: Vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene (molar ratio: 80/20)]

Test Example 1

A coating film was prepared by using each of the aqueous compositions of Application Examples 1 through 24 and Comparative Examples 1 through 24. A JIS G 3302 3308 steel sheet was employed as a base material. After the aqueous composition had been flow-coated on the base material, it was baked at 200°C over a 10-min. period. The thickness of the dry coating film was 10 μm . The physical appearance and weather resistance of the obtained coating film were evaluated. The weather resistance was evaluated by repeating eight 60 min. lighting/60 min. unlighting cycles (one cycle = 60 hours) by using a dew cycle weatherometer equipped with a sunshine carbon arc light source (manufactured by Suga Shikenki Co.) at a black panel temperature of 53°C. The results are summarized in Table II.

Table II

/8

試験番号	外観の外観	外観の外観	
		外観	外観
52241	x	33	x
62241	o	33	△
- 2	o	36	△
- 3	o	35	△
- 4	o	36	△
- 5	o	37	△
- 6	o	38	△
- 7	o	36	△
- 8	o	35	△
- 9	o	33	△
- 10	o	38	△
- 11	o	36	△
- 12	o	32	△
- 13	o	48	△
- 14	o	48	△
- 15	o	50	△
- 16	o	45	△
- 17	o	37	△
- 18	o	34	△
- 19	o	48	△
- 20	o	38	△
- 21	o	46	△
- 22	o	46	△
- 23	o	32	△
- 24	o	36	△
52242	△	40	x
- 3	x	38	x
- 4	x	34	x
- 5	(クラック多數、底質不良)	-	-

(1) (1) 成長後の外観(透明感、色調)

○：褐色、黒りなし。

△：部分的にくしづあり。

x：かなり黒りがあり、やや黒色を帯びている。

(2) 斑紋性

外因(水みどり、底質)

○：底質と底質なし。

△：部分的に水みどりが発生している。

x：全面に水みどりが青しく、底質が見られる。

[(1): Physical appearance after baking; (2): Weather resistance; (3): Lasting luster; (4): Physical appearance; (5): Comparative Example; (6): Application Example; (7): (many cracks, defective film formation; (*1): Physical appearance after baking (transparent appearance and hue): ○: Neither coloration nor clouding; △: Partial clouding present; x: Considerable clouding and somewhat yellowish color; (*2): Weather resistance (water spots and [illegible] change): ○: No changes from the initial state; △: Partial water spots observed; x: Conspicuous water spots over the entire surface, yellowish coloration observed)]

It can be seen that the physical appearances and weather resistances of the coating films derived from the aqueous compositions of the present invention are excellent.

Test Example 2

After a glass cloth had been impregnated with each of the aqueous compositions of Application Examples 1 through 24 and Comparative Examples 1 through 5, it was baked, and as a result, a coated object was obtained. Glass cloth TR-607 (manufactured by Kanebo Co.) was employed as a base material. The dimensions of the base material were 400 mm x 400 mm, and its average weight was 391 g/m². After the aqueous composition had preliminarily been filled into a tray, the cloth was immersed in and impregnated with the aqueous composition, and after it had been wrung once by using a wringing roll in such a way that no foams would remain on the cloth

surface, an excess of the liquid was drained, and subsequently, the cloth was baked at 200°C over a 10-min. period by using a hot air circulation-type dryer. The impregnation and baking cycles were repeated four times for the aqueous vinylidene fluoride polymer compositions and six times for the aqueous PTFE composition. The dry coating rate of the coated object was approximately 250 g/m². The physical appearances and weather resistances of the coated objects were evaluated according to procedures identical to those in Test Example 1. The results are summarized in Table III.

Table III

試験例	被膜色調 (透明感、色調)	評定結果		
		光沢度(%)	耐候性	外観
5 試験例1	○	36	△	×
6 試験例1	○	52	△	
7 2	○	53	△	
7 3	○	50	△	
7 4	○	48	△	
7 5	○	43	△	
7 6	○	41	△	
7 7	○	51	△	
7 8	○	47	△	
5 試験例2	△	40	×	
7 3	×	34	×	
7 4	×	37	×	
7 5	×(???)	-	-	-

[(1): Physical appearance after baking (transparent appearance and hue); (2): Weather resistance; (3): Lasting luster; (4): Physical appearance; (5): Comparative Example; (6): Application Example; (7): (many cracks)]

It can be seen that coating films with favorable physical appearances and weather resistances can be obtained in the present invention. The composition of the present invention, furthermore, can be molded into a film at a temperature lower than that for the aqueous PTFE composition.

Next, the printability of the coated object coated with the composition of Application Example 1 or Comparative Example 5 /9 was tested. The printability was evaluated by coating a 10 mm x 10 mm area by using Sakura Pen Touch Red (felt pen) and by observing the ink expansion. The results are summarized in the following table.

Table [IV]

	1 被介体	印跡性
3 次品例1	フッ化ビニリデンホモポリマー	○
4 比較例5	PTFE	×

(○) ○ : インクがぼやけずに完全な正方形が描ける。
(○) × : インクがぼやけて像が描けない。

[(1): Polymer; (2): Printability; (3): Application Example; (4): Comparative Example; (5): Vinylidene fluoride homopolymer; (*) : ○: A perfect square shape is drawn without ink smears; x: Failure to draw an image due to ink repellency]

It can be seen that the printability of the aqueous vinylidene fluoride homopolymer composition (Application Example 1) is superior to that of the aqueous PTFE composition (Comparative Example 5).